

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-311260

(43)Date of publication of application : 26.11.1996

(51)Int.Cl.

C08L 23/06
B29C 47/00
C08J 5/00
C08J 5/18
C08J 7/04

(21)Application number : 08-143480

(71)Applicant : UNION CARBIDE CHEM & PLAST TECHNOL
CORP

(22)Date of filing : 15.05.1996

(72)Inventor : FOSTER GEORGE N
CHEN TONG
WASSERMAN SCOTT HANLEY
LEE DAY-CHYUAN
KURTZ STUART JACOB
GROSS LAURENCE HERBERT
VOGEL ROBERT HAROLD

(30)Priority

Priority number : 95 442453 Priority date : 16.05.1995 Priority country : US

(54) ETHYLENE POLYMER HAVING ENHANCED PROCESSABILITY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an ethylene polymer which can be produced by a low- pressure process and has enhanced processability, especially, extrudability and a narrow molecular weight distribution.

SOLUTION: There is provided an ethylene polymer having a polydispersity index of at least about 3.0, a melt index MI and a relaxation spectrum index RSI which give a product $(RSI)(MI)^{1/2} > \text{about } 26$ (when α is about 0.7) and a crystallizable chain length distribution index L_w/L_n of less than about 3.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3073929

[Date of registration] 02.06.2000

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-311260

(43) 公開日 平成8年(1996)11月26日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/06	L C D		C 0 8 L 23/06	L C D
B 2 9 C 47/00		9349-4F	B 2 9 C 47/00	
C 0 8 J 5/00	C E S		C 0 8 J 5/00	C E S
5/18	C E S		5/18	C E S
7/04	C E S		7/04	C E S Z

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平8-143480

(22) 出願日 平成8年(1996)5月15日

(31) 優先権主張番号 4 4 2 4 5 3

(32) 優先日 1995年5月16日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 591123001

ユニオン・カーバイド・ケミカルズ・アンド・プラスチック・テクノロジー・コーポレーション

アメリカ合衆国06817コネティカット州ダンバリー、オールド・リッジバリー・ロード39

(72) 発明者 ジョージ・ノリス・フォスター

アメリカ合衆国ニュージャージー州ブルームズバリー、ターキー・ヒル・ロード236

(74) 代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高められた加工性を有するエチレンポリマー

(57) 【要約】

【課題】 低圧プロセスにおいて造ることができる高められた加工性、特に押出適性及び狭い分子量分布を有するエチレンポリマーを提供する。

【解決手段】 多分散指数少なくとも約3.0、メルトインデックスMI及び緩和スペクトル指数RSIを、

【数1】

が約2.6より大きく、 $(RSI)^{1/2}$ が約0.7である時) ; 及び約3より小さい結晶性鎖長分布指数 L_w/L_n を有するエチレンポリマー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記：多分散指数少なくとも3.0；メルトインデックスMI及び緩和スペクトル指数RSIを、(RSI)(MI^{0.7})が26より大きくなるように；及び3より小さい結晶性鎖長分布指数 L_w/L_n を有するエチレンポリマー。

【請求項2】 更に、DSC均一性指数DSC-HI少なくとも7を有する請求項1のエチレンポリマー。

【請求項3】 更に、主鎖炭素原子1000当り長鎖の枝少なくとも0.3を有する請求項1のエチレンポリマー。

【請求項4】 更に、1に等しい又はそれ以上の結晶性速度定数CRCを有する請求項1のエチレンポリマー。

【請求項5】 炭素原子3～20を有する線状又は枝分れアルファ-オレフィンを含む1～40重量%含有する請求項1のエチレンポリマー。

【請求項6】 プロピレン、炭素原子4～20を有する線状又は枝分れアルファ-オレフィン、線状、枝分れ又は環状炭化水素ジエン及びこれらの混合物から選ぶモノマーを含む1～40重量%含有する請求項1のエチレンポリマー。

【請求項7】 請求項1のエチレンポリマーを含むフィルム、押出被覆された層、或は成形品。

【請求項8】 請求項1のエチレンポリマーを含むワイヤ及びケーブル絶縁材及び／又は外被。

【請求項9】 請求項1のエチレンポリマーを含む架橋された電力ケーブル絶縁材。

【請求項10】 請求項1のエチレンポリマーを含む絶縁ジャケット及び／又は半導電性ジャケット及び／又はシールド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有利なことに低圧プロセスにおいて造ることができる高められた加工性、特に押出適性及び狭いモノマー分布を有するエチレンポリマーに関する。これらのエチレンポリマーの熔融押出特性は、慣用の線状低密度ポリエチレンよりも優れており、かつ同じメルトインデックスの高圧低密度ポリエチレンと同等であるか又はそれよりも優れている。

【0002】

【従来の技術】 線状ポリエチレンは、低圧プロセス、例えば気相の流動床反応装置において容易に造ることができる。剛性、引張強さ及び伸びのようなその機械的性質は良好であるが、その加工性が欠けている。線状ポリエチレンは、フィルムに造って巻く際に、熔融破壊し、高いネックインや引取共振のようなウェブ不安定性問題を経験する傾向を有する。

【0003】 高圧低密度ポリエチレンは、高度に枝分れしており、加工容易を要する用途について線状低密度ポリエチレンよりも好適である。高圧低密度ポリエチレン

は、例えば熔融破壊、過熱、或はウェブ不安定性問題を被らないで、容易に押し出してフィルムにすることができる。しかし、そのような樹脂を製造する慣用のプロセスは、管状の反応装置或はオートクレーブを極めて高い圧力(30,000～45,000psi(2,100～3,200Kg/cm²)程度)及び高い温度(約200°～350℃)で作動させることを必要とし、ランするのが必然的に困難でありかつ費用がかかる。加えて、高圧低密度ポリエチレンは、高度に枝分れした性質のために、機械的性質が線状低密度ポリエチレンに比べて劣る。

【0004】 当分野における幾人かの研究者達は、長鎖枝分れを線状ポリエチレンに導入することによって線状ポリエチレンの加工性不良の問題を処理することを試みてきた。Lai等に係る米国特許第5,272,236号及び同第5,278,272号並びにPCT出願第WO93/08221号(すべてThe Dow Chemical Companyに譲渡された)は、主鎖炭素原子1000当り長鎖の枝約0.01～3を含んで、高められた加工性に至る所定の性質及び分子量分布約1.5～約2.5を有する「実質的に線状の」オレフィンポリマーについて記載している。

【0005】 同様に、PCT出願第WO94/07930号(Exxon Chemical Patents Inc.に譲渡された)は、主鎖炭素原子1000当り5より少ない長い線状枝を有し、枝の内の少なくともいくつかはポリマーを絡み合わせるための臨界分子量よりも大きな分子量を有するポリマーについて記載している。第WO94/07930号は、これらのポリマーがメルトとして優れた加工性及び固体として優れた機械的性質を有することを記載している。

【0006】 ツツミ、等に係る米国特許第5,374,700号は、狭い組成分布及び優れた熔融張力を有すると言われるエチレンコポリマーについて記載している。これらのコポリマーのいわゆるメルトフローレートは、温度190℃及び荷重2.16kgにおいて測定して、0.001～50g/10min.である、すなわちメルトインデックスと同じである。

【0007】 最後に、PCT出願第WO94/19381号(出光興産に譲渡された)は、良好な加工性及び密度、融点及び結晶度のような種々の性質に関する良好な制御性を有すると言われるエチレン及び炭素3～20のオレフィンから誘導されるエチレンコポリマーに関する。そのコポリマーは、下記を特徴とする：1)ポリマーの主鎖が第四級炭素を含有しない、2)メルトフロー活性化エネルギー(Ea)が8～20kcal/モルであり、3)コポリマーのハギンズ定数kが、コポリマーと同じ極限粘度を有する線状ポリエチレンのハギンズ定数kに匹敵する場合(粘度測定は、135℃のデカリンで行う)、その関係は、下記の通りである：1.1

$2 < k_1 / k_2 \leq 5$ (ここで、 k_1 はコポリマーのハギンズ定数であり、 k_2 は線状ポリエチレンのハギンズ定数である)。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】同様のメルトインデックスにおいて高圧低密度ポリエチレンの加工性と均等の又はそれを越える優れた加工性を有する新規なクラスのエチレンポリマーを見出した。そのようなエチレンポリマーは、従来技術のポリエチレン樹脂に見られない特有の一連の性質を保有する。

【0009】

【課題を解決するための手段】発明は、多分散指数少なくとも約3.0；メルトインデックスMI及び緩和スペクトル指数RSIを、

【数1】

が、 α が約0.7である場合、約2.6より大きくなるように；及び約3より小さい結晶性鎖長分布指数 L_w / L_n を有するエチレンポリマーを提供する。そのエチレンポリマーは、慣用の線状低密度ポリエチレン或は一層新しい市販されているメタロセンで造られたポリエチレンに比べて低いヘッド圧力及びアンペア数を示して、効率的に押し出される。エチレンホモポリマーでも或はエチレンのインターポリマーでもよいエチレンポリマーは、当分野で良く知られた方法を用いて下記のような種々の有用な製品に容易に加工することができる：汎用フィルム、透明性フィルム、収縮フィルム、押出コーティング、ワイヤ及びケーブル絶縁材及び外被、架橋された電力ケーブル絶縁材、射出、ブロー、或は回転成形からの成形品、並びに半導電性絶縁材及び外被。

【0010】

【発明の実施の形態】発明のエチレンポリマーは、密度約0.86～約0.95を有する、エチレンホモポリマー、及びエチレンとそれより高級な炭素原子3～約20を含有する線状又は枝分れアルファオレフィンとのインターポリマーを含む。適した高級なアルファオレフィンは、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン及び3,5,5-トリメチル-1-ヘキセンを含む。ジエン、特に非共役ジエンもまたエチレンと重合させてよい。適した非共役ジエンは、炭素原子約5～約2

好ましくは、 $(RSI)(MI^\alpha) > \text{約} 2.6$ 、 $(\alpha \text{が約} 0.7 \text{である時})$

直ぐ上の式において、MIは、 $(RSI)(MI^\alpha) > \text{約} 3.0$ 、 $(\alpha \text{が約} 0.7 \text{である時})$ 、条件Eに従い190℃において求めるグラム/10minとして報告するポリマーのメルトインデックスであり、RSIは、無次元単位で表わすポリマーの緩和スペクトル指数である。

【0013】エチレンポリマーのRSIは、初めにポリ

0を有する線状の、枝分れした又は環状の炭化水素ジエンである。特に好適なジエンは、1,5-ヘキサジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、1,7-オクタジエン、等を含む。エチレンポリマーは、また、例えばエチレン/プロピレンゴム(EPR)、エチレン/プロピレン/ジエンターポリマー(EPDM)、等を含む。スチレン及び置換されたスチレンのようなビニル不飽和を有する芳香族化合物も同様にモノマーとして含むことができる。特に好適なエチレンポリマーは、エチレン及び上記のモノマーの一種又はそれ以上約1～約40重量%を含む。

【0011】エチレンポリマーは、長鎖枝分れについて未補正の多分散指数少なくとも約3.0、好ましくは少なくとも約4.0を有し、これは、これらのエチレンポリマーが有利な程に極めて広い分子量分布を有することを示す。ポリマーの多分散指数(PDI)とは、ポリマーの重量平均分子量対ポリマーの数平均分子量の比(M_w / M_n)と定義される。長鎖枝分れについて未補正のPDIは、1,2,4-トリクロロベンゼンを流量1ml/minで用いて140℃において作動するWATER 150C GPC計測器を有するサイズエクスクルージョンクロマトグラフィー(SEC)を使用して求める。配置するカラムの細孔サイズ範囲は、200～10,000,000ダルトンの範囲に及ぶMW分離を考慮に入れる。National Institute of Standards Technologyポリエチレン標準NBS1475又は1496をキャリブレーション標準として使用して未補正の(線状ポリマーと仮定する)分子量分布を得る。

【0012】本エチレンポリマーは、優れた溶融強度、剪断減粘性挙動及び優れた引落しを付与してそれらを極めて容易に加工することを可能にする特有の流動学的性質を有する。そのような高められた加工性は、インフレーションフィルム、ブロー成形、押出コーティング並びにワイヤ及びケーブル押出作業におけるような押出及び加工の両方のプロセスにおける容易性を包含する。特に、エチレンポリマーは、メルトインデックスMI及び緩和スペクトル指数RSIを、所定のエチレンポリマーについて、下記になるように有する：

【数2】

(J. M. Dealy 及び K. F. Wissbrun, *Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing*, Van Nostrand Reinhold, 1990, 269~297頁を参照)。動的モジュラスと貯蔵モジュラスとの間の数理的な関連は、フーリエ変換積分関係であるが、一連のデータを、また、良く知られた緩和スペクトルを用いて他から計算してもよい (S. H. Wasserman, *J. Rheology*, 39巻, 601~625頁 (1995) を参照)。古い力学的モデルを用いて、一連の緩和或は「モード」からなり、各々特性強度或は「重さ」及び緩和時間を有する離散した緩和スペクトルを規定することができる。そのようなスペクトルを用いて、モジュラスは下記の通りに再表現される:

【数4】

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^N g_i \frac{(\omega\lambda_i)^2}{1 + (\omega\lambda_i)^2}$$

【数5】

$$G''(\omega) = \sum_{i=1}^N g_i \frac{\omega\lambda_i}{1 + (\omega\lambda_i)^2}$$

【数6】

$$G(t) = \sum_{i=1}^N g_i \exp(-t/\lambda_i)$$

式中、Nはモードの数であり、 g_i 及び λ_i は、モードの各々についての重さ及び時間である (J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, 1980, 224~263頁を参照)。緩和スペクトルは、IRIS Development から市販されている IRIS (登録商標) 流動学ソフトウェアのようなソフトウェアを使用してポリマーについて規定することができる。一旦、緩和スペクトルにおけるモードの分布を計算したら、分子量分布の第一及び第二モーメントである M_n 及び M_w に類似した分布の第一及び第二モーメントを下記の通りにして計算する:

【数7】

$$g_I = \sum_{i=1}^N g_i / \sum_{i=1}^N g_i / \lambda_i$$

【数8】

$$g_{II} = \sum_{i=1}^N g_i \lambda_i / \sum_{i=1}^N g_i$$

RSIは g_{II}/g_I と定義する。

【0014】RSIは、ポリマーの分子量分布、分子盤、及び長鎖枝分れのようなパラメーターに対して感応

性であることから、それは、ポリマーの加工性の信頼し得る指標となる。RSIの値が大きい程、ポリマーの加工性は良好になる。

【0015】加えて、エチレンポリマーは、約3より小さい、好ましくは約2より小さい結晶性鎖長分布指数 L_w/L_n を有し、これは、それらが狭いモノマー分布、従って相当の組成の均質性を有することを示す。結晶性鎖長分布指数は、Wild等, *J. Polymer Sci., Poly. Phys. Ed.*, 20巻, 441頁 (1982) に記載されている通りにして、Temperature Rising Elution Fraction (TREF) を用いて求める。1, 2, 4-トリクロロベンゼンのような溶剤中のエチレンポリマーの1~4mg/mlの希薄溶液を充填カラムに高い温度で加える。次いで、カラムを、エチレンポリマーをパッキングに降温することにより枝分れの増大する (或は結晶度の減少する) 順で晶出させるように、0.1℃/分で周囲温度に管理された方法でゆっくり冷却させる。次いで、カラムを、溶剤を2ml/minの一定の流量でカラムを通して流しながら、0.7℃/分で管理された方法で加熱して140℃より高くする。溶離されるままのポリマーフラクションは、昇温することにより減少する枝分れ (或は増大する結晶度) を有する。赤外濃度検出計を使用して流出物濃度をモニターする。TREF温度データから、枝度数を所定のモノマーについて得ることができる。よって、 L_w 及び L_n として表わす枝の間の主鎖長は、下記の通りにして計算することができる。 L_w は、枝の間の重量平均鎖長であり:

$$L_w = \sum_i w_i L_i$$

L_n は枝の間の数平均鎖長であり:

$$L_n = 1 / \sum_i (w_i / L_i)$$

ここで、 w_i は、2つの隣接する枝点の間の平均主鎖間隔 L_i を有するポリマー成分 i の重量フラクションである。

【0016】必要に応じて、エチレンポリマーの狭いモノマー分布は、示差走査熱量法 (DSC) を使用して特性表示してもよい。DSCによる場合、ポリマーの熔融温度を、Thermal Analysis Instruments, Inc. から市販されている DSC 2920 のような示差走査熱量計によって測定する。アルミニウムペンの中にシールしたポリマーサンプル約5mgを、初めに速度10℃/分で加熱して160℃にし、次いでまた速度10℃/分で冷却して-20℃にする。この後に、速度10℃/分で第二加熱して160℃にする。第二熔融吸熱の間のピーク熔融温度を、ポリマーの融点として記録する。

【0017】本エチレンポリマーが有するのが好ましい DSC に関係する性質は、1) DSC 均質性指数 (Homogeneity Index)、DSC-HI 少なくとも約7、好ましくは少なくとも約9、及び2) 1に

等しい又はそれより大きな結晶化速度定数 (Crystallization Rate Constant)、CRCである。

【0018】DSC-HIは、下記の通りに定義する：

$$\text{DSC-HI} = [(T_{m, \text{heterog.}} - T_m) / (T_{m, \text{heterog.}} - T_{m, \text{homog.}})] 10$$

ここで、 T_m はエチレンポリマーのピーク溶融温度であり、 $T_{m, \text{heterog.}}$ 及び $T_{m, \text{homog.}}$ は、それぞれエチレンポリマーと同じ密度を有する、代表的な組成が不均質な及び組成が均質なポリエチレンのピーク溶融温度である。代表的な不均質な及び均質なポリマーについて用いる融点と密度との関係は、下記の通りである：

均質な： $T_m = -6023.5 + 12475.3 (\text{密度}) - 6314.6 (\text{密度})^2$

不均質な： $T_m = -49.6 + 189.1 (\text{密度})$

【0019】エチレンポリマーのCRC値は、1に等しい又はそれより大きいのが好ましい。CRCは、所定の一連の条件下での結晶化速度の相対尺度であり、下記の通りに定義される：

$$\text{CRC} (g/cc) = (\text{密度}) (T_c / T_{1/2})$$

ここで、 T_c はポリマーのピーク結晶化温度であり、 $T_{1/2}$ は、ポリマー中の結晶性フラクションの50重量%が結晶化している温度である。 T_c 及び $T_{1/2}$ は、共に非等温の再結晶プロセスのDSC測定により得られる再結晶発熱量から求める。ポリマー密度は、ASTM D-1505に従って測定する。

【0020】本エチレンポリマーの別の好適な特性は、それらが主鎖炭素原子1000当り長鎖枝少なくとも約0.3を含有することである。これは、更にそれらの優れた加工性に寄与する。エチレンポリマーは、主鎖炭素原子1000当り長鎖枝少なくとも約0.5を含有するのが好ましい。エチレンポリマーは、主鎖炭素原子1000当り長鎖枝少なくとも約0.7を含有するのが一層好ましい。長鎖枝分れ又はLCBは、Waters 150C GPC計測器 (Waters Corporation) をViscotek Corporation製のオンライン示差粘度計と共に使用して溶液粘度測定法との結合サイズエクスクルージョンクロマトグラフィー (SEC) により標準サイズエクスクルージョンクロマトグラフィーについて他に記載される同じ実験条件を用いて測定する。NBS 1475又は1496のような、既知の分子量分布及び140℃における1, 2, 4-トリクロロベンゼン中の固有粘度のポリエチレン標準を、キャリブレーションを得るために使用する。LCB値は、同じ分子量の枝分れポリマー対線状ポリマーの粘度比から誘導される。(Mirabella, F. M., Jr. 及びWild, L., Polymer Characterization, Amer. Chem. Soc. Symp. Ser., 227, 1990年、23頁参照)。粘度比を、また同じ分子量における

枝分れポリマー対線状ポリマーの平均平方回転半径の比に関係させるのに、エプシロン値0.75を用いる。

(ニューヨーク、Marcel Dekker, J. Cazes及びX. Delamere編集、G. N., MacRury, T. B., Hamielec, A. E., Liquid Chromatography of Polymer and Related Materials II参照)。この回転半径の比は、1993年、バーキング、Applied Science編集、Dawkins, J. V., Developments in Polymer Characterization-4に記載される通りに、Zimm-Stockmayer関係 (1949年、Zimm, B. H. 及びStockmayer, W. H., J. Chem. Phys., 17巻、1301頁) によってLCB計算において用いる。

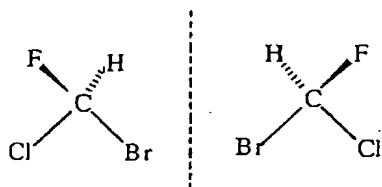
【0021】エチレンポリマーは、任意の慣用の懸濁、溶液、スラリー或は気相重合プロセスにより、当分野で良く知られた反応条件を使用して造ることができる。1つの反応装置を採用しても或はいくつかの反応装置を直列に採用してもよい。1つ又はそれ以上の流動床反応装置を使用する気相重合が好適である。

【0022】同様に、発明のエチレンポリマーを造るのに使用することができる触媒組成物は、エチレンを重合させるために知られるものの内の任意のものであり、例えば一種又はそれ以上の慣用のチーグラナーナツタ触媒、並びに一層新しいメタロセン触媒を含むものであり、これらは共に文献において十分に立証されている。触媒系統の内の或は中の混合触媒系の使用もまた発明のエチレンポリマーを造るのに使用してよい。

【0023】しかし、エチレンポリマーを製造する好適なプロセスは、エチレン及び随意にそれより高級なアルファーオレフィンを、下記：a) 2つのシクロアルカジエニルリガンドをブリッジング結合によって結合させかつ金属原子に錯化させて含有し、各々のシクロアルカジエニルリガンドは面キラリティー (facial chirality) を有するブリッジドメタロセン触媒のラセミ及びメソ立体異性体、並びにb) メチルアルミノキサン及び改質されたメチルアルミノキサンからなる群より選ぶ助触媒を含む触媒組成物に気相重合条件下で接触させることを含むことを見出した。金属原子は、チタン、ジルコニウム、或はハフニウムが好ましい。金属原子は、ジルコニウムが一層好ましい。

【0024】ブリッジドメタロセン触媒のシクロアルカジエニルリガンドの各々は面キラリティーを有する。キラリティーは、不斉の分子或はリガンドであって、それらの鏡像が重ねることができない (すなわち、「左右像 (handedness)」を有する) ものを説明するのに用いる。非環状分子では、キラル中心が存在する。下記の場合では、キラル中心は炭素原子である：

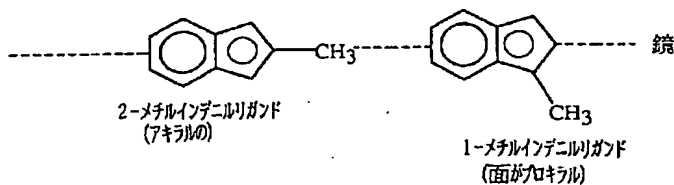
【化1】



【0025】環状系では、鏡、キラリティーの面が存在して面キラリティーを起こさせた。面キラリティーの概念を例示するために、インデニルリガンドを例として用いる。インデニルリガンドは、2つの置換基を含有し、それらが結合されて6炭素環を形成するシクロペンタジエ

ニルリガンドと見なすことができる。未置換のインデニル（すなわち、6員環を形成する2つの置換基だけを含有するシクロペンタジエニルリガンド）はキラリティーを持たない。キラル置換基をインデニルリガンドに結合させるならば、リガンドは置換基のキラル中心のキラリティーによって述べられる。しかし、1つ又はそれ以上のアキラル置換基をインデニルリガンドに結合させるならば、対称の鏡面が存在せず、それで置換基されたインデニルリガンド（結合されて6炭素環に加えて1つ又はそれ以上の更なるアキラル置換基を形成する2つの置換基を含有するシクロペンタジエニルリガンド）は、面キラリティーを有すると言われる：

【化2】

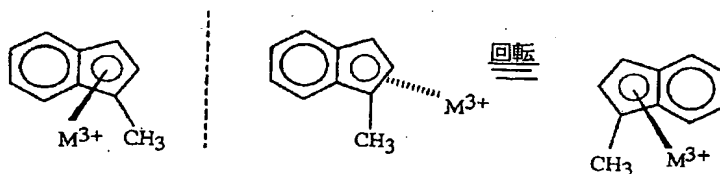


これより、上記の2-メチルインデニルリガンドはキラリティー（面或はその他）を持たないが、1-メチルインデニルリガンドは面プロキラリティーを有する。

【0026】面キラリティーなる用語は、インデニルリガンドを加入するキラリティーの面が存在することを意

味する。金属（M）は、1-メチルインデニルリガンドの2つのキラル面の内の1つに配位して、2つのプロキラル面の間を区別するためのベースを形成することができる。これは鏡像体を形成する：

【化3】



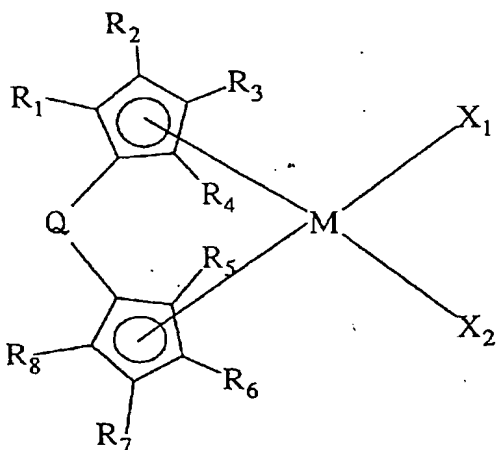
【0027】そのような2つのリガンドが分子中に存在し、各々が面キラリティーを有しかつ金属に配位している場合、4個の可能な立体異性体が生じ、金属は各々のリガンド（R、R'）のR面或は各々のリガンド（S、S'）のS面に配位することができ或は各々の面（R、S'及びS、R'）（R、R'、S、及びS'はリガンドの絶対立体配置を言う）の内の1つに配位することができる。R、R'及びS、S'立体異性体を一まとめにしてラセミ立体異性体と呼び、R、S'及びS、R'立体異性体をメソ立体異性体と呼ぶ。

【0028】面キラリティーを有するシクロアルカジエニルリガンドを含有するブリッジドメタロセン触媒を含む好適な触媒組成物を使用する場合、ラセミ立体異性体及びメソ立体異性体の両方が触媒組成物中にトリビアルな量より多い量で存在することが必要である。ラセミ立体異性体及びメソ立体異性体の両方が、重合中面キラリティーを有するシクロアルカジエニルリガンドを含有するブリッジドメタロセン触媒の全量の約6重量%より多い量で存在するのが好ましく、10重量%より多い量で存在するのが一層好ましい。そのような量は、メチルア

ルミノキサン又は改質されたメチルアルミノキサン助触媒を組み合わせることで活性化された触媒組成物を形成する前の面キラリティーを有するシクロアルカジエニルリガンドを含有するブリッジドメタロセン触媒中に存在するラセミ立体異性体対メソの立体異性体の比に無関係である。

【0029】好適な実施態様では、面キラリティーを有するシクロアルカジエニルリガンドを2つ含有するブリッジドメタロセン触媒は、下記式を有する：

【化4】



式中、 $R_1 \sim R_8$ は、アルキル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、水素、ハロゲン、或はヒドロカルボキシから選ぶ同じ又は異なる一価置換基であり、 $R_1 \sim R_8$ の内のいずれか2つは結合されて、 $R_1 = R_4$ ならば、その時 $R_2 \neq R_3$ 、 $R_2 = R_3$ ならば、その時 $R_1 \neq R_4$ 、 $R_5 = R_8$ ならば、その時 $R_6 \neq R_7$ 、 $R_6 = R_7$ ならば、その時 $R_5 \neq R_8$ (記号「=」は、化学的均等及び立体化学的均等の両方を示す) のように原子4～8の環を形成してよく；Qはアルキリデン、ジアルキルシリレン、ジアルキルゲルミレン (dialkylgermylene)、及びシクロアルキリデンから選ぶ二価置換基であり；Mは第4族から選ぶ遷移金属であり、ジルコニウム又はハフニウムであるのが好ましく； X_1 及び X_2 は同じであり或は異なり、アルキル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、水素、ハロゲン、ヒドロカルボキシ、アリールオキシ、ジアルキルアミド、カルボキシラト、チオラト、及びチオアリールオキシから選ぶ一価リガンドである。

【0030】下記の化合物は、面キラリティーを有するシクロアルカジェニルリガンドを2つ含有する有用なブリッジドメタロセン触媒の具体例であり、これらに制限するものではない：ジメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド；エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド；ジメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド；エチレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド；ジメチルシリレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド；ジメチルシリレンビス (2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド；メチルフェニルシリレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド；ジメチルシリレンビス (2, 4, 7-トリメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド；エチレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド；エチレンビス (2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウム

ムジクロリド；ジメチルシリレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド；ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド；ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド；ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド；ジメチルシリレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムクロリドフェノキシド；ジメチルシリレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジフェノキシド；ジメチルシリレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムビス (ジメチルアミド)；ジメチルシリレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムビス (ベンゾエート)；ジメチルシリレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムクロリドエトキシド；ジメチルシリレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジエトキシド；ジメチルシリレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムビス (シクロヘキサノキシド)；ジメチルシリレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムカテコラート；ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド；ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-t-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド；及びエチレンビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド。

【0031】ブリッジドメタロセン触媒は、直ぐ上の式において、 R_1 及び R_5 が各々メチルであり； R_2 及び R_6 が各々水素であり； R_3 及び R_4 が結合されて $-CH=CH-CH=CH-$ を形成し； R_7 及び R_8 が結合されて $-CH=CH-CH=CH-$ を形成し；Qがジメチルシリレンであり；Mがジルコニウムであり； X_1 及び X_2 が各々クロリドである場合と規定されるジメチルシリレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリドである。

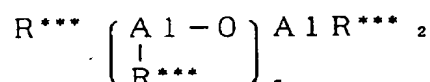
【0032】ブリッジドメタロセンはいくつかの方法の内の一つによって造ることができる。製造方法は臨界的なものではない。例えば、A. Razavi 及び J. Ferrara, J. Organomet. Chem., 435, 299 (1992) 並びに K. P. Reddy 及び J. L. Petersen, Organometallics, 8, 2107 (1989) 参照。一つの方法は、初めに、必要に応じて置換されるシクロペンタジエン2当量とアルキルリチウム或は水素化カリウムのような金属脱プロトン化剤とをテトラヒドロフランのような有機溶媒中で反応させた後に、この溶液にジクロロジメチルシランのような二ハロゲン化された化合物1当量の溶液を反応させることを含む。生成したリガンドを、次いで当業者に知られている慣用の方法 (蒸留或は液体クロマトグラフィーのような) によって分離し、これに上記の通りの金属脱プロトン化剤2当量を反応させ、次

いで必要に応じてテトラヒドロフランのようなドーナリガンド分子を配位したチタン、ジルコニウム、或はハフニウムの四塩化物1当量を有機溶媒中で反応させる。生成したブリッジドメタロセン触媒を再晶出或は昇華のような当業者に知られている方法によって分離する。

【0033】別法として、ブリッジドメタロセンは、初めに必要に応じて置換されるシクロペンタジエン1当量と金属脱プロトン化剤1当量とを上記の通りの有機溶媒中で反応させた後に、ジアルキルフルベンのような求核性攻撃を受け得る環外基が結合された不飽和の5炭素環を含有する分子1当量を反応させることによって製造してもよい。反応性溶液を、次に水で急冷し、リガンドを慣用の方法によって分離する。次に、リガンド1当量と上記の通りの金属脱プロトン化剤2当量とを反応させ、立ち代わって、生成した溶液に必要なに応じてテトラヒドロフランのようなドーナリガンド分子を配位したチタン、ジルコニウム、或はハフニウムの四塩化物1当量を有機溶媒中で反応させる。生成したブリッジドメタロセン触媒を当業者に知られている方法によって分離する。

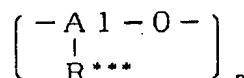
【0034】助触媒はメチルアルミノキサン(MAO)或は改質されたメチルアルミノキサン(MMAO)である。アルミノキサンは当分野で良く知られており、下記を含む：下記式によって表わされるオリゴマー性線状アルキルアルミノキサン：

【化5】



及び下記式のオリゴマー性環状アルキルアルミノキサン：

【化6】



式中、sは1~40、好ましくは10~20であり；pは3~40、好ましくは3~20であり；R'は炭素原子1~12を含有するアルキル基、好ましくはメチル或は置換されたもしくは未置換のフェニルもしくはナフチルラジカルのようなアリアルラジカルである。メチルアルミノキサンの場合、直ぐ上の2つの式においてR'はメチルである。改質されたメチルアルミノキサンについて、R'はメチルとC₂~C₁₂アルキル基とのミックスであり、この場合、メチルはR'基の約20~約80重量%を構成する。

【0035】アルミノキサンは種々の方法で製造することができる。例えば、トリメチルアルミニウム及び水からアルミノキサンを製造する場合、線状及び環状アルミノキサンの混合物が得られるのが普通である。例えば、アルミニウムアルキルを湿り溶媒の形の水で処理することができる。別法として、トリメチルアルミニウムのよ

うなアルミニウムアルキルを水和硫酸第一鉄のような水和塩に接触させてもよい。後者の方法はトリメチルアルミニウムの、例えばトルエン希薄溶液を硫酸第一鉄7水和物の懸濁液で処理することを含む。また、C₂又はそれより高級なアルキル基を含有するテトラアルキルジアルミノキサンと化学量論的過剰より少ない量のトリメチルアルミニウムとを反応させることによってメチルアルミノキサンを形成することも可能である。メチルアルミノキサンの合成は、また、トリアルキルアルミニウム化合物或はC₂又はそれより高級なアルキル基を含有するテトラアルキルジアルミノキサンと水とを反応させてポリアルキルアルミノキサンを形成し、次いでこれにトリメチルアルミニウムを反応させることによって達成してもよい。メチル基及びそれより高級なアルキル基の両方を含有するそれ以上の改質されたメチルアルミノキサンは、例えば米国特許第5,041,584号に開示されている通りにしてC₂又はそれより高級なアルキル基を含有するポリアルキルアルミノキサンにトリメチルアルミニウム、次いで水を反応させることによって合成してもよい。

【0036】触媒組成物に有効に用いるメタロセン触媒及び助触媒の量は広い範囲にわたって変えることができる。触媒組成物は、エチレンとその他のモノマーとの合計重量を基準にして遷移金属を少なくとも約0.000001重量%もたらす程の濃度で存在させるのが好ましく、遷移金属を少なくとも約0.00001重量%もたらす程の濃度で存在させるのが一層好ましい。メチルアルミノキサン又は改質されたメチルアルミノキサンに含有されるアルミニウム原子対ブリッジドメタロセン触媒に含有される金属原子のモル比は、約2:1~約100,000:1の範囲が普通であり、約10:1~約10,000:1の範囲が好ましく、約30:1~約2,000:1の範囲が最も好ましい。

【0037】触媒組成物は、担持させても或は未担持でもよい。担持させる触媒組成物の場合、ブリッジドメタロセン触媒及び助触媒を二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、二塩化マグネシウム、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、或はポリカーボネートのような不活性基剤の表面に、触媒組成物が触媒組成物及び担体の合計重量の1~90重量%になるように含浸させる或は不活性基剤の表面上に付着させることができる。

【0038】重合は、攪拌式或は流動床式反応装置において気相で、当分野で良く知られた装置及び手順を用いて行うのが好ましい。1~1000psi(0.07~70Kg/cm²)、好ましくは50~400psi(3.5~28Kg/cm²)、最も好ましくは100~300psi(7~21Kg/cm²)の範囲の過圧及び30°~130℃、好ましくは65°~110℃の範囲の温度を用いるのが好ましい。エチレン及び用いるならばその他のモノマーを、有効量の触媒組成物に重合を開始させる程の温

度及び圧力において接触させる。

【0039】適した気相重合反応系は、モノマー及び触媒組成物を加えることができかつ生成するポリエチレン粒子の床を収容する反応装置を含む。発明は、特定のタイプの気相反応系に制限されない。例として、慣用の流動床プロセスを、一種又はそれ以上のモノマーを含有するガス状流を連続して流動床反応装置を反応条件下でかつ触媒組成物の存在において固体粒子の床を懸濁状態に保つ程の速度で通過させることによって行う。未反応のガス状モノマーを含有するガス状流を反応装置から連続して抜き出し、圧縮し、冷却し、反応装置に循環させる。生成物を反応装置から抜き出し、メークアップモノマーを循環流に加える。

【0040】慣用の添加剤を、それらがブリッジドメタロセン触媒のラセミ及びメソ立体異性体のエビ化を妨げなければ、プロセスに入れてよい。水素をプロセスにおいて連鎖移動剤として用いる場合、水素を全モノマー供給1モル当り約0.001～約10モルの範囲の量で用いる。また、系の温度を調節するために所望の通りに、触媒組成物及び反応体に不活性な任意のガスもまたガス流に存在させてよい。

【0041】触媒活性を増大させるために、オルガノ金属化合物を毒物質用掃去剤として用いてよい。これらの化合物の例は、金属アルキルであり、アルミニウムアルキルが好ましく、トリイソブチルアルミニウムトリ n -ヘキシルアルミニウムが最も好ましい。そのような掃去剤の用法は、当分野で良く知られている。

【0042】エチレンポリマーに、その他のポリマー及び樹脂を所望の通りに、当分野で良く知られた技術を用いてブレンドしてよい。加えて、下記のような種々の添加剤及び試薬を発明のエチレンポリマーに所望の通りに混合してよい：ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン光安定剤並びにアリールホスフィット或はホスホニットを含む熱-及び光-酸化安定剤、ジクミルペルオキシドを含む架橋剤、カーボンブラック及び二酸化チタンを含む着色剤、金属ステアレートを含む潤滑剤、フルオロエラストマーを含む加工助剤、オレアミド或はエルカミドを含むスリップ剤、調節された粒径のタルク又はシリカを含むフィルム粘着防止剤或は剥離剤、発泡剤、難燃剤及びその他の慣用の物質。

【0043】発明のエチレンポリマーは、加工して種々の完成品、例えば透明フィルム及び収縮フィルムを含むフィルム、押出コーティング、ワイヤ及びケーブル絶縁材及び外被、架橋された電力ケーブル絶縁材、射出成形、ブロー成形或は回転成形によって造られる成形品、パイプ、チュービング、プロフィール及びシーチングの押出品、並びに絶縁用及び反導電性外被及び／又はシールドにするのに有用である。そのような品物を製造する方法は、当分野において良く知られている。

【0044】

【実施例】発明に従う一連のエチレンポリマー（例1～15）を、既知のポリエチレンのサンプルと、下記を含む種々の性質について比較した：多分散指数（PDI）、結晶性鎖の長さ分布指数（ L_w/L_n ）、メルティンデックス（MI）、緩和スペクトル指数（RSI）、及び

【数9】

（ α が約0.7である時）。加えて、長鎖枝分れ（LCB）、DSC均質性指数（DSC-HI）、及び結晶化速度定数（CRC）を比較した。

【0045】例1～35におけるエチレンポリマーは、床高さ10フィート（3m）を有する呼称直径14インチ（36cm）の気相流動床反応装置を使用して造った。これらの例の各々を造るのに用いた触媒組成物は、ジメチルシリレンビス（2-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリドのラセミ及びメソ異性体並びにメチルアルミノキサン助触媒をシリカ上に担持させてなるものであった。

【0046】比較例A～Eは、表1において特定する通りにThe Dow Chemical Companyから市販されているいくつかのAFFINITYポリオレフィンプラストマーであった。比較例F～Jは、表1において特定する通りにExxon Chemicalから市販されているいくつかのEXACT線状エチレンポリマーであった。

【0047】比較例K～Mは、高压のフリーラジカル重合によって造られるポリエチレンであった。これらの低密度ポリエチレンは、高压の管状反応装置において、複数の有機開始剤、3000気圧までの圧力及び320℃までの温度を用いて製造されたものであった。これらの高压の低密度ポリエチレンを製造するのに用いたプロセスは、Zabisky等のPolymer、1992年、33、11号、2243に記載されるのと同様であった。

【0048】比較例N及びOは、気相流動床反応装置を使用してUNIPOL（登録商標）プロセス（Union Carbide Corp.）によって造られた商用の線状低密度ポリエチレンであった。これらのポリエチレンは、米国特許第4,302,565号に記載されている通りのブテン-1か又はヘキセン-1のいずれかのチーグラナッタ触媒によるエチレンコポリマーであった。比較例P～Rは、チーグラナッタ触媒を使用して段式（staged）反応装置配置において気相流動床反応によって造られた低密度ポリエチレンであった。

【0049】分子量、分子量分布及び長鎖の枝分れ（LCB）は、サイズエクスクルージョンクロマトグラフィーによって下記の通りにして求めた。分子量測定用の混合細孔サイズカラムを装着したWATERS 150C GPCクロマトグラフ及びオンライン粘度測定用のV

ISCOTEK 150Rを採用した。サイズエクスクルージョンクロマトグラフィー (SEC) のために、約 200~10,000,000ダルトンの線状エチレンポリマーについて分子量分離に影響を与えるのに、呼称細孔サイズ50オングストロームを有する Polymer Labsからの長さ25cmの予備カラムの後に、長さ25cmのShodex A-80M/S (昭和) カラム3つを続けて使用した。両方のカラムは、多孔質のポリ (スチレン-ジビニルベンゼン) パッキングを収容する。1, 2, 4-トリクロロベンゼンを溶剤として用いてポリマー溶液及びクロマトグラフィー溶離剤を調製した。測定は、すべて温度140° ± 0.2℃で行った。質量及び粘度検出器からのアナログ信号をコンピューターシステムの中に収集した。収集したデータを、次いで、未補正の分子量分布のためにいくつかの出所 (Waters Corporation及びVicotek Corporation) から市販されている標準のソフトウェアを使用して処理した。キャリブレーションは、広いMWDキャリブレーション法を使用する (W. W. Yau, J. J. Kirkland及びD. D. Bily, Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography, Wiley, 1979年, 289~313頁を参照)。後者については、数及び重量MW値のような2つのMW関連の統計量が、ポリマーキャリブレーションについて分かなければならない。MWキャリブレーションに基づいて、溶離容積を、仮の線状エチレンポリマーについての分子量に変換する。

【0050】SEC-Viscometry技法の方法論並びにSEC及び粘度測定法データを長鎖枝分れ及び未補正の分子量に転換させるために用いる式の詳細な検討は、上に挙げたMirabella及びWildによ

る論文に挙げられている。DSC及びTREF測定は、上記の通りにして行った。

【0051】流動学的測定を、TA Instrumentsから市販されているWeissenberg Rheogoniometerの新モデルによって行うダイナミック振動性剪断実験により行った。実験は、平行なプレートモードで窒素雰囲気下190℃においてランした。サンプルサイズは、およそ1100~1500μmの範囲であり、直径4cmであった。周波数スイープ実験は、歪増幅2%で周波数0.1~100sec⁻¹の範囲に及んだ。トルク応答を、TA Instruments流動計制御ソフトウェアによって各々の周波数における動的モジュラス及び動的粘度データに変換した。離散的緩和スペクトルを、IRIS商用ソフトウェアパッケージを使用して各々のサンプルについて動的モジュラスデータに適合させた。

【0052】表1に報告する結果は、発明のエチレンポリマーだけが、多分散指数少なくとも約3.0、メルトインデックスMI及び緩和スペクトル指数RSIを、

【数10】

が約26より大きい(RSI) (MIが約0.7である時) ; 及び約3より小さい結晶性鎖長分布指数L_w/L_nの独特の組合せを示す。図1は、表1における

【数11】

(αが約0.7である時) 対(MI) データのプロットである。加えて、発明のエチレンポリマーだけが、1に等しい又は1より大きなCRC値を有していた。図2は、表1におけるCRC対密度データのプロットである。

【0053】

【表1】

表 1

例	ポリマー	I2 df/ min.	MFR	密度 ASTM	Mn	Mw	補正した SEC PDI	IV 固有 粘度 (dL/g)	LCB 1000C 当りの 振動数	Mn- 未補正	Mw- 未補正	SEC PDI- 未補正
1	発明	2.63	51.66	0.9073	17265	97917	5.66	1.02	1.6	17100	66500	3.89
2	発明	3.06	51.19	0.9252	15491	101788	6.57	1.02	1.4	15300	65700	4.29
3	発明	2.26	57.21	0.9090	17059	102288	5.98	1.01	1.5	16900	67600	4
4	発明	2.34	60.21	0.9293	14856	109186	7.35	1.05	1.4	15500	71700	4.63
5	発明	2.29	52.87	0.9227	16038	106594	6.65	1.08	0.9	16700	71800	4.29
6	発明	2.38	62.27	0.9240	16150	102100	6.32	1.07	0.7	16900	68200	4.04
7	発明	2.09	50.46	0.9183	18722	102693	5.49	1.10	0.8	19700	70650	3.59
8	発明	2.66	51.12	0.9241								
9	発明	1.97	50.49	0.9182								
10	発明	1.87	59.24	0.9095	16884	108938	6.44	1.00	2.2	16700	69600	4.17
11	発明	1.34	65.05	0.9235								
12	発明	0.56	91.76	0.9231								
13	発明	0.30	118.00	0.9200	18577	150391	8.09	1.36	0.8	21200	104100	4.91
14	発明	0.88	83.10	0.9210	16865	114738	6.8	1.18	0.8	18200	82900	4.55
15	発明	1.71	62.43	0.9236	14708	88958	6.05	1.1	0.6	16500	69800	4.23
16	発明	1.90	53.00	0.9240	15530	90206	5.81	1.06	0.9	17200	69500	4.04
17	発明	1.99	51.00	0.9230	16150	102100	6.32	1.07	0.9			
18	発明	1.52	56.00	0.9170	18026	89669	4.97	1.11	0.7	20300	72100	3.55
19	発明	1.75	53.90	0.9165						17500	71600	4.09

【0054】

【表2】

表1 (続き)

例	ポリマー	I2 df/ min.	MFR	密度 ASTM	Mn	Mw	補正した SEC PDI	IV 固有 粘度 (dL/g)	LCB 1000C 当りの 振動数	Mn- 未補正	Mw- 未補正	SEC PDI- 未補正
20	発明	1.40	69.06	0.9096	15180	99053	6.52	1.05	0.8			
21	発明	6.43	-	0.9230	9109	71112	7.81	0.92	1.0			
22	発明	5.81	-	0.9230	10780	86100	7.99	0.8	4.5			
23	発明	5.57	52.00	0.9235	10052	76732	7.63	0.91	1.2			
24	発明	5.73	50.00	0.9230	10388	74763	7.2	0.94	1.2			
25	発明	18.70	30.00	0.9210	8434	57640	6.83	0.79	2.3			
26	発明	22.35	28.00	0.9205	10265	55901	5.45	0.76	4.5			
27	発明	2.11	78.50	0.9207	10283	67387	6.55	1.28	0.0			
28	発明	12.60	52.00	0.9300	9271	68797	7.44	0.95	2.5			
29	発明	0.69	97.00	0.9133	16369	100178	6.12	1.18	0.8			
30	発明	0.79	132.00	0.9306	11478	110509	9.63	1.18	0.5			
31	発明	1.52	69.00	0.9218	15094	100188	6.64	1.14	0.3			
32	発明	2.07	65.00	0.9184	13372	103089	7.71	1.08	1.3			
33	発明	0.74	92.00	0.9203	13618	124234	9.12	1.24	0.5			
34	発明	0.15	305.00	0.9167	18769	201369	10.73	1.6	0.3			
35	発明	4.63	63.70	0.9235	9838	81425	8.28	1.03	0.5			
A	AFFINITY FM1570	1.00	0.00	0.9150		70783	2.3					

【0055】

【表3】

表 1 (続き)

例	ポリマー	I2 df/ min.	MFR	密度 ASTM	Mn	Mw	補正した SEC		LCB 1000C 当りの 振動数	未補正の SEC		
							PDI	IV 固有 粘度 (dL/g)		Mn- 未補正	Mw- 未補正	PDI- 未補正
B	AFFINITY HF1030	2.50	0.00	0.9350		60059	2.16					
C	AFFINITY PL1840	1.00	0.00	0.9080		72588	2.22					
D	AFFINITY PL1845	3.50	0.00	0.9100		57486	2.15					
E	AFFINITY PL1880	1.00	0.00	0.9020		76481	2.3					
F	EXACT-2010	1.55	0.00	0.9250	47187	95790	2.03					
G	EXACT-3006	1.50	0.00	0.9090	47525	84120	1.77					
H	EXACT-4001	4.00	0.00	0.8950	32631	66240	2.03					
I	EXACT-4003	9.20	0.00	0.8950	27395	54790	2					
J	EXACT-4024	3.80	0.00	0.0000								
K	HP-LDPE	0.10	0.00	0.9200	20764	125000	6.02					
L	HP-LDPE	0.20	0.00	0.9210	18212	124390	6.83		2.7000			
M	HP-LDPE	1.90	0.00	0.9230	16207	70500	4.35		1.9			
N	LLDPE	1.00	0.00	0.9180								
O	LLDPE	1.00	0.00	0.9180								

【 0 0 5 6 】

【 表 4 】

表 1 (続き)

例	ポリマー	I2 df/ min.	MFR	密度 ASTM	Mn	Mw	補正した SEC		LCB 1000C 当りの 振動数	未補正の SEC		
							PDI	IV 固有 粘度 (dL/g)		Mn- 未補正	Mw- 未補正	PDI- 未補正
P	段式反応 装置 PE	0.80	0.00	0.9230								
Q	段式反応 装置 PE	0.70	0.00	0.9210								
R	段式反応 装置 PE	0.00	0.00	0.0000								

【 0 0 5 7 】

【 表 5 】

【0058】

表1-パート2

例	ポリマー	T _m (°C)	T _c (°C)	T _m , 不均質	T _m , 均質	DSC-HI 10=均質 0=不均質	CRC /インデックス	Lw/Ln	RSI (sec) 190°C	(RSI)(M ¹⁰⁰) α = 0.74 190°C
1	発明	93.07	81.24	121.97	97.20	10.0		2.30	16.53	36.23
2	発明	113.14	103.55	125.36	113.88	10.0	1.021	1.98	18.53	39.57
3	発明	95.16	84.04	122.29	98.91	10.0		1.64	19.81	37.77
4	発明	115.95	106.10	126.13	116.52	10.0	1.023	1.61	26.88	43.15
6	発明	111.35	101.82	124.88	111.86	10.0	1.026	1.53	22.28	34.35
6	発明	112.32	102.64	125.13	112.42	10.0	1.024	1.45	21.35	35.58
7	発明	108.13	97.91	124.05	107.62	9.7	1.022	1.26	20.54	31.67
8	発明	111.64	102.70	125.15	112.50	10.0	1.026	1.67	21.40	34.34
9	発明	108.12	97.97	124.03	107.54	9.6	1.021	1.90	21.59	29.10
10	発明	98.41	85.69	122.39	99.41	10.0		1.77	23.97	33.89
11	発明	111.75	102.96	125.03	112.02	10.0	1.025	1.53	36.91	34.15
12	発明	112.48	103.38	124.96	111.69	9.4	1.016	2.04	63.88	26.30
13	発明	113.46	100.82					2.05		
14	発明	113.08	100.22					1.83		
15	発明	112.86	100.22	125.05	112.10	9.4		1.82		
16	発明	112.14	99.81					1.59	24.08	40.14
17	発明							1.45		
18	発明	108.45	95.81					1.67		
19	発明			122.41	99.51	10.0		1.60		
20	発明	96.27	92.05						12.63	49.59
21	発明								11.49	41.98
22	発明								12.51	44.52
23	発明								14.73	53.12
24	発明									

【例6】

【0059】

【表7】

表1 - パート2 (続き)

例	ポリマー	T _m (°C)	T _c (°C)	T _m , 不均質	T _m , 均質	DSC-HI 10= 均質 0=不均質	CRG Lw/Ln インデックス	RSI (sec) 190°C	(RSI)(M ^{1/2}) α = 0.74 190°C
25	発明							4.28	37.06
26	発明	113.58	101.29				1.039	4.59	45.41
27	発明	117.79	106.66				1.045	23.20	40.08
28	発明	114.19	101.34				1.119	6.93	44.84
29	発明	118.89	106.88				1.003	41.32	31.77
30	発明	112.05	100.00				1.007	65.25	55.36
31	発明	110.18	98.47				1.027	1.80	
32	発明	112.00	99.64				1.011	1.85	
33	発明	107.85	98.41				1.014	64.47	49.57
34	発明	110.94	99.86				1.042	287.08	87.67
35	発明	110.90	94.77	123.43	104.66	6.7	0.936	28.80	88.70
A	AFFINITY						1.23	7.43	7.43
	FM1570								
B	AFFINITY	125.20	111.12	127.21	120.52	3.0	0.947	4.98	9.79
	HF1030								
C	AFFINITY	105.50	89.01	122.10	97.91	6.9	0.926	8.24	8.24
	PL1840								
D	AFFINITY	104.80	86.06	122.48	99.90	7.8	0.926	3.52	8.86
	PL1845								
E	AFFINITY	100.80	82.29	120.97	91.64	6.9	0.922	6.21	6.21
	PL1880								
F	EXACT-2010	118.40	104.19	125.32	113.22	6.7	0.943	1.75	2.42
G	EXACT-3006	104.40	87.11	122.29	98.91	7.7	0.925		
H	EXACT-4001	82.90	63.41	119.64	83.74	10.0	0.904		

表1-バート2(続き)

例	ポリマー	T _m (C)	T _c (C)	T _m , 不均質	T _m , 均質	DSC-HI 10=均質 0=不均質	CRC /インチス	Lw/Ln	RSI (sec) 190°C	RSI(M ^{1/2}) α = 0.74 190°C
I	EXACT-4003	83.60	65.61	119.64	83.74	10.0	0.955	1.10		
J	EXACT-4024								126.51	23.18
K	HP-LDPE								13.30	21.35
L	HP-LDPE	108.90	96.05	124.56	109.95	10.0	0.980	1.16	44.49	13.59
M	HP-LDPE	109.20	97.38	124.94	111.61	10.0	0.982	1.42	3.26	3.26
N	HP-LDPE	121.70	106.44	123.99	107.86	1.4	0.972	7.86	4.79	4.79
O	LLDPE	123.70	110.16	123.99	107.86	0.2	0.983	14.03	7.36	6.25
P	段式反応 装置PE									
Q	段式反応 装置PE									
R	段式反応 装置PE									

【0060】今、表2を参照すると、例1~12、並びに比較例A、C、E、F、L、M、O及びPのエチレンポリマーを、各々インフレーションフィルム加工条件下でのそれらの押出適性について比較した。

【0061】発明のエチレンポリマーの各々に、IRG ANOX B-900 (Ciba-Geigy Corporation) 1000ppmをドライブレンドし、標準LLDPE混合スクリーン(長さ対直径30/1)を有する1-1/2インチ(3.8cm) Killion Extruderにおいて速度40ポンド/hr (18kg/hr) (~90rpm) でダイ温度410°F (210°C) に設定して配合した。ペレット化したエチレンポリマー及び比較例のポリエチレンを、典型的な作業条件を使用して押し出してインフレーションフィルムにした。インフレーションフィルム押出装置は、L/D 24:1の汎用LLDPEスクリーン(ピッチが一定、深さが減少する、Maddox混合ヘッドスクリーン)及び螺旋ピンダイを装着した直径1-1/2インチ Sterling 押出装置からなるものであった。

【0062】使用したダイ並びに押出速度及び温度条件の詳細は、下記の通りであった:

【表8】

例	スクリー 速度	温度+フィル、°F (°C)	ダイ
1-12, M	98rpm	350 (177) フラット温度 +フィル	2.2インチ (5.6cm) スイラルダイ, 30ミル (0.76mm) ダイギャップ, ダイ直径2.14インチ (5.4cm) 及び ダイ長さ0.312インチ (0.792cm) を有する
L	90rpm	410 (210), 425 (218), 460 (238), 460 (238), 460 (238), 460 (238), 460 (238)	2.2インチ (5.6cm) スイラルダイ, 30ミル (0.76mm) ダイギャップ, ダイ直径2.14インチ (5.4cm) 及び ダイ長さ0.312インチ (0.792cm) を有する
A, C, E, F, 及びVN	90rpm	380 (193), 380 (193), 385 (196), 390 (199), 400 (204), 400 (204), 400 (204)	3インチ (7.6cm) スイラルダイ, 80ミル (2.0mm) ダイギャップ, ダイ直径2.84インチ (7.21cm) 及び ダイ長さ1.26インチ (3.20cm) を有する
P	90rpm	380 (193), 380 (193), 385 (196), 390 (199), 400 (204), 400 (204), 400 (204)	2.2インチ (5.6cm) スイラルダイ, 30ミル (0.76mm) ダイギャップ, ダイ直径2.14インチ (5.4cm) 及び ダイ長さ0.312インチ (0.792cm) を有する

【0063】表2は、試験した樹脂の各々を押し出すのに要するヘッド圧力及びアンペア数、並びに直接比較を行えるようにダイ速度に対して標準化したヘッド圧力及びアンペア数を示す。表2における標準化したデータは、発明のエチレンポリマーを押し出す際に要するヘッド圧力及びアンペア数が、比較例を押し出すのに要するヘッド圧力及びアンペア数に比べて、同様のメルトイン

デックスにおいて比較する場合に、ずっと小さかったことを示す。更に、発明のエチレンポリマーは、高圧低密度ポリエチレンに比べて優れた引落とし及び押出容易性を示した。

【0064】

【表9】

インクレートフィルム加工

例	材料	ヘッド 圧力	フィード 数	Die lbs/hr/in (kg/hr/cm)	圧力 /DR	フィード 数/DR
1	発明	1390.0	6.00	5.40 (0.964)	257.41	1.11
2	発明	1200.0	7.20	6.60 (1.18)	181.82	1.09
3	発明	1390.0	6.00	5.10 (0.911)	272.55	1.18
4	発明	1390.0	7.50	6.50 (1.16)	213.85	1.15
5	発明	1550.0	8.20	6.50 (1.16)	238.46	1.26
6	発明	1500.0	7.70	6.50 (1.16)	230.77	1.18
7	発明	1700.0	7.50	6.50 (1.16)	261.54	1.15
8	発明	1500.0	7.90	6.60 (1.18)	227.27	1.20
9	発明	1700.0	7.20	6.30 (1.13)	269.84	1.14
10	発明	1590.0	6.20	5.40 (0.964)	294.44	1.15
11	発明	1450.0	7.10	6.70 (1.20)	216.42	1.06
12	発明	2100.0	9.80	6.60 (1.18)	318.18	1.48
A	AFFINITY FM1570	1900.0	12.2000	3.5000 (0.62503)	542.86	3.49
C	AFFINITY PL1840	1960.0	11.6000	2.8600 (0.51074)	685.31	4.06
E	AFFINITY PL1880	1960.0	11.7000	2.9200 (0.52145)	671.23	4.01
F	EXACT- 2010	2560.0	17.2000	3.6300 (0.64824)	705.23	4.74
L	HP-LDPE	2100.0	8.2000	5.9000 (1.0536)	355.93	1.39
M	HP-LDPE	2000.0	7.9000	5.9000 (1.0536)	338.98	1.34
N	LLDPE					
O	LLDPE	2650.0	14.2000	3.3900 (0.60538)	781.71	4.19
P	段式反応 装置PE	2200.0	9.0000	5.7300 (1.0233)	383.94	1.57

【図面の簡単な説明】

【図1】発明のエチレンポリマー及び種々のその他のポリエチレンについての

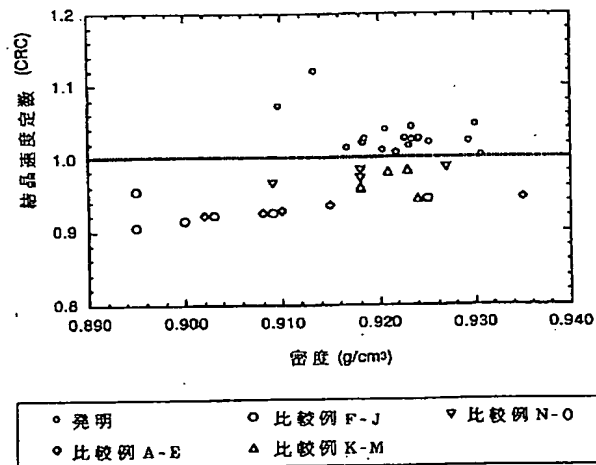
【数12】

対メルトインデックス (MI) のプロットである。

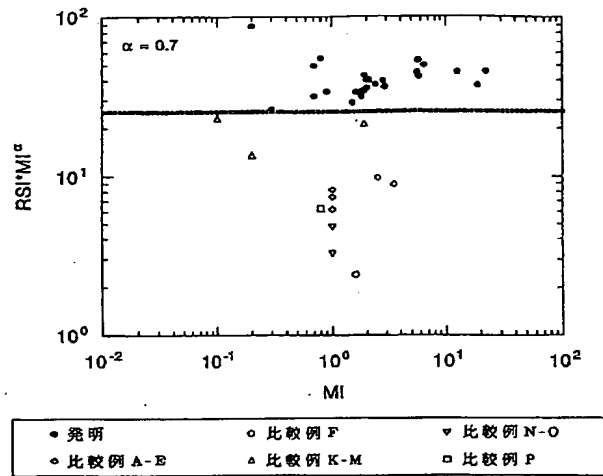
【図2】発明のエチレンポリマー及び種々のその他のポリエチレンについての結晶化速度定数 (CRC) 対密度データのプロットである。

(RSI) (MI)^α

【図2】



【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 トン・チャン
アメリカ合衆国ニュージャージー州ネスチ
ヤニック・ステーション、サトフィン・レ
イン238

(72)発明者 スコット・ハンリー・ウォサマン
アメリカ合衆国ニュージャージー州ブリッ
ジウォーター、ステク・ドライブ904

(72)発明者 ダイチュアン・リー
アメリカ合衆国ペンシルベニア州 Doylestown、ステイプルチェイス・ドライブ
130

(72)発明者 スチュアート・ジェイコブ・カーツ
アメリカ合衆国ニュージャージー州マーテ
インズビル、レッドウッド・ロード16

(72)発明者 ローレンス・ハーバート・グロス
アメリカ合衆国ニュージャージー州ブリッ
ジウォーター、レクター・ロード977

(72)発明者 ロバート・ハロルド・ボーゲル
アメリカ合衆国ニュージャージー州リンゴ
ーズ、カントリー・クラブ・ロード12